



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Klassierung: 39 b, 22/04  
Int. CL.: C 08 g 53/08  
Gesuchsnummer: 7648/63  
Anmeldungsdatum: 20. Juni 1963, 16 Uhr  
Priorität: Deutschland, 5. Juli 1962  
(B 67923 IV c 39 b)  
Patent erteilt: 15. Dezember 1966  
Patentschrift veröffentlicht: 15. Juni 1967

## HAUPTPATENT

Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh. (Deutschland)

### Verfahren zur Herstellung von schaumförmigen Polyurethanen

Dr. Günther Daumiller, Ziegelhausen; Dr. Hans Wilhelm, Ludwigshafen a. Rh., und Dr. Eberhard Wegner, Frankenthal/Pfalz (Deutschland), sind als Erfinder genannt worden

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von schaumförmigen Polyurethanen. Es ist bekannt, Urethangruppen enthaltende Schaumstoffe durch Umsetzen von Polyhydroxyverbindungen mit Polyisocyanaten und Wasser herzustellen. Als Polyhydroxyverbindungen werden hierfür im allgemeinen aus mehrfunktionellen Alkoholen und mehrbasischen Carbonsäuren hergestellte Polyester oder die durch Polymerisation von cyclischen Äthern, insbesondere von Alkylenoxyden, gewonnenen Polyäther verwendet. Zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen aus Polyäthern werden diese gewöhnlich erst mit den Polyisocyanaten zu Voraddukten umgesetzt, die dann in einer weiteren Reaktion mit Wasser aufgeschäumt werden. Solche Voraddukte müssen, da sie bereits unter der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit aufschäumen, unmittelbar nach ihrer Herstellung verarbeitet werden oder bis zu ihrer Weiterverarbeitung unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit gelagert werden. Diese Arbeitsweise ist jedoch umständlich und aufwendig. Weiterhin war es bekannt, die Reaktion von Isocyanaten mit aktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen durch basische Substanzen, insbesondere tertiäre Amine, zu katalysieren. Derartige Amine haben einen unangenehmen Geruch und sind mitunter stark toxisch. Die Verwendung dieser Verbindungen als Katalysatoren für die Herstellung von Schaumstoffen aus Polyisocyanaten und Polyhydroxyverbindungen erfordert daher besondere Vorsichtsmaßnahmen.

Auch hat man bereits Polyäther, die durch Addition von Alkylenoxyden an polyfunktionelle primäre und sekundäre Amine erhalten wurden, mit Polyisocyanaten umgesetzt und mit Wasser aufgeschäumt. Nachteilig ist hierbei, dass die so erhaltenen Schaum-

stoffe nur langsam härten und in ihren mechanischen Eigenschaften nicht befriedigen.

Es wurde nun gefunden, dass man besonders vorteilhaft Schaumstoffe durch Umsetzen von freien Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern und bzw. oder Polyäthern mit Polyisocyanaten in Gegenwart von Wasser oder leichtflüchtigen organischen Verbindungen herstellen kann, wenn man die Umsetzung in Gegenwart von mit Isocyanaten reagierenden Gruppen und tertiäre Stickstoffatome enthaltenden Mischpolymerisaten von monomeren polymerisierbaren  $\alpha, \beta$ -äthylenisch ungesättigten Verbindungen vornimmt.

Polyester, die freie Hydroxylgruppen aufweisen, sind Kondensationsprodukte von Polycarbonsäuren mit Polyalkoholen. Geeignete Polycarbonsäuren sind z. B. die Adipin-, Sebacin-, Phthal-, Isophthal-, Terephthal-, Oxal-, Bernstein-, Malon-, Cyclohexan-1,2- und -1,4-Dicarbonsäure. Von den Polyalkoholen kommen z. B. für die Herstellung der Polyester in Frage: Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol-1,2, -2,3, -1,4, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Hexandiol, aber auch Aminoalkohole, wie Di- oder Triäthanolamin. Die Polyester haben im allgemeinen Molekulargewichte zwischen 800 und 8000. Besonders geeignet sind Polyester mit einem Schmelzpunkt unter 20° C.

Für das Verfahren eignen sich auch lineare und verzweigte Polyäther mit mindestens zwei freien Hydroxylgruppen. Bevorzugte Polyäther sind die Polyalkylenglykoläther, insbesondere Polypropylenglykoläther. Das Molekulargewicht der Polyäther soll mindestens 250 und kann bis zu 10 000 betragen. Vorzugsweise werden für die Herstellung weicher Schaumstoffe solche mit Molekulargewichten von 1500—4500, für die Herstellung harter Schaumstoffe

solche mit Molekulargewichten bis zu 1500 verwendet. Die Polyäther können durch Polymerisation von Alkylenoxyden, wie Äthylenoxyd, Propylenoxyd, 1,2-, 2,3-Butylenoxyd, Styroloxyd, oder durch Anlagerung von solchen Alkylenoxyden an zwei- oder mehrwertige Alkohole oder Phenole, wie Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Butylenglykol-(1,3) und -(2,3), Glycerin, 1,2,6-Hexantriol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Hydrochinon, 4,4'-Dioxydiphenylmethan, 4,4'-Dioxydicyclohexylmethan, Dioxynaphthalin, oder an Ammoniak oder primäre oder sekundäre Amine erhalten werden. Hiervon eignen sich besonders die Anlagerungsprodukte von Propylenglykol an 2,3- und 4-wertige Alkohole. Selbstverständlich ist es auch möglich, geeignete Polyäther durch Umsetzung solcher hydroxylgruppenhaltiger Verbindungen mit Gemischen von Alkylenoxyden oder durch Mischpolymerisation von Alkylenoxyden zu erhalten.

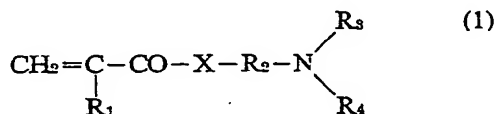
Geeignete, mit Isocyanaten reagierende Gruppen und tertiäre Stickstoffatome enthaltende Mischpolymerisate können monomere polymerisierbare  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigte Verbindungen mit tertiären Stickstoffatomen sowie monomeren  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigten Verbindungen, die eine mit Isocyanaten reagierende Gruppe enthalten, und gegebenenfalls anderen Monomeren einpolymerisiert enthalten. Ebenso geeignet sind Mischpolymerisate, die monomere  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigte polymerisierbare Verbindungen, die sowohl ein tertiäres basisches Stickstoffatom als auch eine mit Isocyanat reagierende Gruppe enthalten, und andere  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigte polymerisierbare Verbindungen einpolymerisiert enthalten. Mit Isocyanaten reagierende Gruppen sind vorzugsweise Hydroxylgruppen. Ausserdem eignen sich Mischpolymerisate, die Carboxyl-, Carbonamidgruppen, ihre schwefelhaltigen Analogen, Sulfhydryl- und primäre und sekundäre basische Aminogruppen sowie auch an Kohlenstoff gebundene aktivierte Wasserstoffatome enthalten.

Monomere polymerisierbare  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigte Verbindungen mit tertiären Stickstoffatomen sind z. B. Vinylpyridine, wie

- 2-Vinylpyridin,
- 5-Methyl-2-vinylpyridin,
- 4-Vinylchinolin,
- 3-Vinylisochinoline,
- Vinylacridine,
- Vinylpyrimidine,
- Vinylindazole,
- N-Vinylimidazole,
- wie
- N-Vinylimidazol,
- N-Vinyl-2-methylimidazol,
- N-Vinyl-2,4,6-trimethylimidazol,
- N-Vinylbenzimidazole und
- N-Vinylpyrazole,
- wie
- N-Vinyl-3,5-dimethyl-pyrazol.

Andere geeignete monomere polymerisierbare

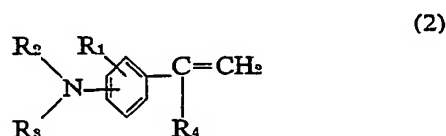
$\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigte Verbindungen mit tertiären Stickstoffatomen sind z. B. substituierte polymerisierbare Carbonsäureamide und -ester, wie sie sich von der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Chloracrylsäure ableiten, mit der allgemeinen Formel



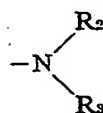
wobei X = NH oder Sauerstoff,  $\text{R}_1$  = H oder Alkyl,  $\text{R}_2$  = ein aliphatischer Alkylrest, wie Methylen, Äthylen oder Butylen, der auch verzweigt sein kann bedeutet;  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  sind Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste, die auch verzweigt oder substituiert sein können.

Besonders geeignete Verbindungen dieser Art sind z. B. der Dimethylaminoäthylester der Methacrylsäure oder Acrylsäure. Es eignen sich auch der vorhergehenden Formel entsprechend substituierte Derivate der Amide und Ester polymerisierbarer Dicarbonsäuren, z. B. der Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure.

Auch eignen sich dialkylaminosubstituierte aromatische Verbindungen, die sich vom Styrol oder seinen Homologen ableiten, der allgemeinen Formel



worin  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste,  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_4$  auch Wasserstoffatome bedeuten und die Gruppe



auch mehrfach im Molekül auftreten kann. Ausserdem kann der aromatische Kern auch ganz oder teilweise hydriert und auch mehrfach im Molekül vorhanden sein. Eine besonders geeignete Verbindung ist z. B. das m-Dimethylamino-styrol.

Monomere polymerisierbare,  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigte Verbindungen, die neben den tertiären Stickstoffatomen ausserdem mit Isocyanaten reagierende Gruppen enthalten, sind z. B. hydroxylierte und hydroxyalkylierte Vinylpyridine, wie 2-Hydroxyäthyl-5-vinylpyridin, ferner hydroxylierte und hydroxyalkylierte Vinylchinoline, Vinylisochinoline, Vinylacridine, Vinylpyrimidine, Vinylindazole, Vinylimidazole, Vinylpyrazole, Vinyltriazole, hydroxylierte und hydroxyalkylierte Vinylbenzoxazole oder Vinyloxazole.

Besonders bevorzugte Verbindungen dieser Gruppe sind N-Vinylimidazole, die eine Hydroxylgruppe enthalten, wie

- N-Vinyl-2-hydroxymethylimidazol,
- N-Vinyl-2-methyl-4-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-imidazol,

N-Vinyl-2-hydroxyäthyl-imidazol und  
N-Vinyl-2-hydroxymethyl-4,5-benzimidazol.

Weiterhin eignen sich solche substituierten polymerisierbaren Carbonsäureamide und -ester der oben angegebenen allgemeinen Formel (1), worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_4$  Hydroxyalkyl und die aliphatischen Alkylreste  $R_3$  hydroxyalkyliert sein können. Dabei soll mindestens einer der Reste  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  — vorteilhaft in  $\beta$ -Stellung zum Stickstoffatom — eine Hydroxylgruppe tragen. Diese Forderung kann entfallen, wenn in der vorhergehend genannten Formel (1)  $R_1$  bereits eine Hydroxyalkylgruppe ist, wie bei den zugrunde liegenden Amiden der  $\alpha$ -Hydroxymethacrylsäure. Eine besonders bevorzugte Verbindung dieser Gruppe ist das Di-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-aminomethylenmethacrylamid.

Geeignete Verbindungen sind ferner dialkylamino- und hydroxyl- oder hydroxyalkylsubstituierte aromatische Verbindungen mit der allgemeinen Formel (2), wobei mindestens einer der Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  eine Hydroxylgruppe enthält. Auch kann  $R_1$  eine Hydroxylgruppe sein. Für den Fall, dass  $R_4$  einen Hydroxylrest enthält, können  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  hydroxylfreie Reste sein; doch kann auch hier die Hydroxylgruppe mehrfach auftreten.

Geeignete monomere polymerisierbare  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigte Verbindungen, welche mit Isocyanat reagierende Gruppen enthalten, sind z. B. äthylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltende Alkohole, wie Allylalkohol, Methallylalkohol, Buten-2-ol-(1), 2-Methylbuten-(3)-ol-(2) oder Zimtalkohol, weiter die partiellen Ester ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit polyfunktionellen Alkoholen. Insbesondere eignen sich Monoester der Acryl- oder Methacrylsäure von Diolen mit 2—6 C-Atomen, wie Acrylsäure-2-hydroxyäthylester, Acrylsäure-4-hydroxybutylester, Acrylsäure-5-hydroxypentylester, Acrylsäure-6-hydroxyhexylester, Acrylsäuremono- und -diglycerinester.

Ferner kommen Maleinsäuremono- und -diglycerinester in Frage. Auch eignen sich mitunter  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren und Amide, wie Acryl- oder Methacrylsäure, Acryl- oder Methacrylsäureamid.

Sonstige monomere polymerisierbare  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigte Verbindungen, die sich zur Mischpolymerisation mit den zuvor genannten Monomeren für die Herstellung der erfindungsgemäss zu verwendenden Mischpolymerisate eignen, sind Ester  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigter Carbonsäuren von Alkoholen mit 1—6 C-Atomen, insbesondere Acrylsäure- und Methacrylsäureestern solcher Alkohole, z. B. Acrylsäuremethylester,

Acrylsäureäthylester,  
Acrylsäurepropylester,  
Acrylsäurebutyl- und isobutylester,  
Acrylsäure-tert.-butylester,  
Acrylsäurehexylester,  
Acrylsäure-2-äthylhexylester,

Methacrylsäuremethylester oder  
Methacrylsäureäthylester.

Ferner kommen in Frage Maleinsäureester, wie Maleinsäuredibutylester, Fumarsäureester, Itaconsäureester, ferner Vinylester von Säuren mit 1—4 C-Atomen, wie Vinylacetat und Vinylpropionat, Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenhalogenide, wie Vinylidenchlorid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol und seine Homologen, N-substituierte und -disubstituierte Carbonsäureamide, wie N-Butylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylnitril, ausserdem Vinyllactame, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Vinyläther, wie Vinylisobutyläther, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Dienkohlenwasserstoffe und Allylverbindungen, wie Diallylphthalat.

Ferner können partiell verseifte Polymerisationsprodukte aus monomeren Verbindungen verwendet werden, die eine zu Hydroxyl verseifbare Gruppe enthalten. Hierher gehören beispielsweise partiell verseifte Mischpolymerisate aus Vinylester, z. B. partiell verseifte Vinylacetat- oder Vinylpropionatpolymerisate. Auch mit mehrwertigen Alkoholen partiell umgeesterte estergruppenhaltige Polymerisate sind geeignet.

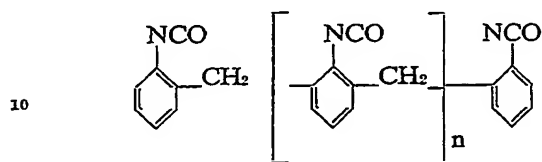
Für die Herstellung dieser Mischpolymerisate kommen die bekannten Verfahren in Betracht, wie die Polymerisation in Block, Lösung oder Suspension, wobei man sich der bekannten Katalysatoren bedient. Selbstverständlich können die Mischpolymerisate eine oder mehrere der genannten Monomeren aus den erwähnten Klassen im Gemisch enthalten. Hierdurch wie auch durch Abmischung solcher Polymerisate mit anderen Vinylpolymerisaten, die die genannten Verbindungen nicht enthalten, können Schaumstoffe mit unterschiedlich mechanischen und chemischen Eigenschaften erhalten werden.

Die K-Werte der erfindungsgemäss zu verwendenden Mischpolymerisate sollen nicht über 50 und vorteilhaft unter 20 liegen. Der Anteil der die Umsetzung mit Isocyanaten katalysierenden tertiären Stickstoffatome im Mischpolymerisat kann in weiten Grenzen schwanken. Man kann so die Tropfzeit der Ansätze und die späteren Eigenschaften des Schaumstoffs durch den Gehalt der basischen Stickstoffatome im Mischpolymerisat variieren.

Ebenso kann die Zahl der mit Isocyanat reagierenden Gruppen in den Mischpolymerisaten beliebig variiert werden. Falls die mit Isocyanat reagierenden Gruppen im Polymerisat Hydroxylgruppen sind, sollen die Polymerisate für harte und starre Schaumstoffe OH-Zahlen von 125—300 und höher, für weiche und elastische Schaumstoffe OH-Zahlen unterhalb 125, zweckmässig im Bereich von 20—90, haben.

Unter Polyisocyanaten sind Verbindungen zu verstehen, die mehrere -NCO-Gruppen im Molekül enthalten. Von den Polyisocyanaten eignen sich vor allem die aromatischen Diisocyanate, wie 2,4- und

2,6-Tolylendiisocyanate sowie beliebige Mischungen dieser beiden Verbindungen, Di-p-xylylenmethan-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat sowie Polyphenylpolymethylenisocyanat der allgemeinen Formel



$n = 1$  bis 3.

Es eignen sich ausserdem Hexamethylendiisocyanat, Naphthylen-1,5-Diisocyanat sowie Triisocyanate, wie Triphenylmethan-4,4',4''-Triisocyanat. Auch Mischungen von Polyisocyanaten können verwendet werden.

Die Mischungen aus Polyester und bzw. oder Polyäther und dem Mischpolymerisat sollen zweckmässig zwischen 5 und 75 Gewichtsprozent des Mischpolymerisates, bezogen auf die Mischung, enthalten. Besonders vorteilhaft arbeitet man, wenn die Mischungen 5—25 Gewichtsprozent des Mischpolymerisates enthalten. Auf das Gemisch aus Polyester und bzw. oder Polyäther und Mischpolymerisat bezogen, soll der Anteil der die Umsetzung mit Isocyanaten katalysierenden Verbindung mit tertiärem Stickstoffatom zwischen 0,25 und 10 Gewichtsprozent liegen.

Zur Herstellung der Schaumstoffe mischt man zweckmässig zunächst den Polyester und bzw. oder den Polyäther mit dem Mischpolymerisat und setzt danach Polyisocyanat und Wasser oder eine leicht flüchtige organische Verbindung als Treibmittel zu. Das Mischen des Polyesters bzw. Polyäthers mit dem Mischpolymerisat wird vorteilhaft in einem Knetzer vorgenommen. Auch kann man die Polymeren in Lösung mischen und das Lösungsmittel abdampfen.

Das Gemisch aus Polyester oder Polyäther, Mischpolymerisat und Polyisocyanat kann z. B. mit Hilfe von Wasser aufgeschäumt werden. In diesem Fall setzt man dem Gemisch 0,5—10 Gewichtsprozent, vorteilhaft 1—5 Gewichtsprozent an Wasser, bezogen auf die Menge des Gemisches aus Polyester, Polyäther und dem Mischpolymerisat, zu.

Man kann die Mischungen auch durch Einbringen leichtflüchtiger organischer Verbindungen, die gegenüber Isocyanat indifferent sind und deren Siedepunkte zwischen 0 und 100° C liegen, aufschäumen. Solche Verbindungen sind z. B. aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan oder chlorierte Kohlenwasserstoffe mit 1—3 C-Atomen wie Methylchlorid, Dichloräthan oder Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe mit 1—3 C-Atomen, wie Dichlordifluormethan, Monochlortrifluormethan, 1,2,2-Trifluor-1,1,2-trichloräthan. Von diesen Verbindungen haben Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe eine besondere Bedeutung.

Diese Verbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 1—50, vorzugsweise 5—30, Gewichtsprozent, bezogen auf das Gemisch aus Polyester und bzw. oder Polyäther und Mischpolymerisat, verwendet.

Die Gemische aus Polyestern oder Polyäther und Mischpolymerisaten werden meistens mit solchen Mengen an Polyisocyanaten umgesetzt, dass im Gemisch pro mit Isocyanat reagierende Gruppen 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1—1,1 Isocyanatgruppen enthalten sind. Unter mit Isocyanat reagierenden Gruppen ist die Summe der in Polyester oder Polyäther enthaltenen freien Hydroxylgruppen und der in den Mischpolymerisaten enthaltenden mit Isocyanat reagierenden Gruppen zu verstehen.

Schäumt man die Gemische mit Wasser auf, so ist es erforderlich, dass im Gemisch pro Mol Wasser ausserdem noch 0,8—1,5, vorzugsweise 1—1,1 Isocyanatgruppen enthalten sind.

Die Umsetzung der Komponenten kann gegebenenfalls durch mässiges Erwärmen beschleunigt werden, doch erübrigt sich diese Massnahme meist, da die tertiären basischen Stickstoffatome enthaltenden Mischpolymerisate sehr wirksam die Reaktion der Polyester bzw. Polyäther mit den Polyisocyanaten katalysieren. Es können diese erfindungsgemäss zu verwendenden Mischungen auch Gemische aus mehreren Polyestern und bzw. oder Polyäthern und mehrere Mischpolymerisate enthalten. Auch können in den Gemischen noch andere mit Isocyanaten reagierende Verbindungen, wie reaktionsfähige Mischpolymerisate, enthalten sein.

Zur gleichmässigen Verteilung des Wassers gibt man zweckmässig noch eine kleine Menge eines Emulgators sowie gegebenenfalls noch Hilfsmittel zur Regulierung der Porengrösse und -verteilung hinzu. Solche Hilfsmittel sind z. B. wasserlösliche Organopolysiloxane und ein Anlagerungsprodukt von 16 bis 20 Mol Propylenoxyd an 1 Mol Dimethylsiloxan. Auch ist es möglich, noch zusätzlich tertiäre Amine oder Organometallverbindungen, wie Dibutyl-zinn-diäthylhexoat, Metallalkoholate oder Metallsalze, wie Zinnoctoat, als Katalysatoren zu verwenden.

Das Mischen der Komponenten soll möglichst schnell und gleichmässig zwischen 5 und 100° C, vorzugsweise zwischen 10 und 50° C erfolgen, wobei man auch die Reihenfolge der Zusätze beliebig variieren kann. So ist es z. B. möglich, zunächst Wasser und Hilfsstoffe den Polyestern bzw. Polyäthern zuzugeben, anschliessend mit dem Mischpolymerisat zu vermischen und danach mit Polyisocyanat unter Verschäumung umzusetzen. Das Aufschäumen erfolgt bald nach dem Abmischen und ist in einigen Sekunden bis zu wenigen Minuten beendet.

Der besondere Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass die übliche Herstellung von sogenannten Voraddukten aus Polyestern bzw. Polyäthern und Polyisocyanat unterbleiben kann, wenn mit Isocyanat reagierende Gruppen und tertiäre Stickstoffatome enthaltende Mischpolymerisate mitverwendet werden.

Auch erübrigt sich die Zugabe niedermolekularer Katalysatoren für die Polyurethankondensation. Dadurch wird die Herstellung der verschäumbaren Mischung einfacher, und die Handhabung unangenehm riechender oder toxischer Amine wird vermieden. Weiterhin ist es von Vorteil, dass das katalytisch wirkende Mischpolymerisat nach Vernetzung über die mit Isocyanaten reagierenden Gruppen Bestandteil des Schaumstoffformkörpers ist.

Die erfindungsgemäss hergestellten Schaumstoffe zeichnen sich durch hohe Wasser- und Alterungsbeständigkeit und einer geringen Empfindlichkeit gegenüber Licht und Luftfeuchtigkeit aus. Weiche Schaumstoffe haben gute Eigenschaften hinsichtlich Reissfestigkeit, Elastizität und Stauchhärte.

Die Schaumstoffe eignen sich als Wärme- und Schallisierungen sowie für die Herstellung von Verpackungen, Polstern und Dekorationen.

Die K-Werte wurden nach der Methode von H. Fikentscher (Cellulosechemie 13 (1932), Seite 60) ermittelt. Die OH-Zahlen sind definiert durch die Menge Kaliumhydroxyd in mg, die notwendig ist, um das aus 1 g Polyester oder Polyäther gebildete Acetat zu verseifen. Die in den Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel 1

865 Teile Acrylsäureisobutylester, 60 Teile Acrylsäure-4-hydroxybutylester, 75 Teile tert.-Dodecylmercaptan, 75 Teile N-Vinylimidazol und 1,25 Teile Azodiisobutyronitril werden unter Einleiten von Stickstoff und kräftigem Rühren zunächst auf 55° C erhitzt. Nach 4,5 Stunden gibt man nochmals 1,25 Teile Azodiisobutyronitril hinzu und hält die Mischung weitere 4 Stunden auf 80—90° C. Man erhält ein Mischpolymerisat vom K-Wert 26 (gemessen 2%ig in Dimethylformamid) und der OH-Zahl 26.

100 Teile Polypropylenglykol vom Molekulargewicht 2000 und der OH-Zahl 56 werden mit 11 Teilen dieses Mischpolymerisates, 1,5 Teilen eines wasserlöslichen Organopolysiloxans und 3,3 Teilen Wasser vermischt. Dann gibt man 33 Teile eines Isomerengemisches aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat unter intensivem Rühren hinzu. Die Mischung schäumt nach etwa 30 Sekunden auf; das Aufschäumen ist nach etwa 3—4 Minuten beendet. Anschließend erwärmt man zwei Stunden auf 80—90° C. Man erhält einen elastischen Schaumstoff der Dichte 0,06 g/cm<sup>3</sup>.

#### Beispiel 2

865 Teile Acrylsäureisobutylester, 120 Teile Acrylsäure-4-hydroxybutylester, 15 Teile N-Vinylimidazol, 80 Teile tert.-Dodecylmercaptan und 1,25 Teile Azodiisobutyronitril werden unter Rühren und Einleiten von Stickstoff zunächst 4,5 Stunden auf 50 bis 75° C und nach Zusatz von 1,25 Teilen Azodiisobutyronitril weiter vier Stunden auf 85—90° C erhitzt. Man erhält ein Mischpolymerisat mit dem K-

Wert 13,0 (gemessen 2%ig in Dimethylformamid) und der OH-Zahl 44.

75 Teile Polypropylenglykol (Molekulargewicht 1800 und OH-Zahl 59) werden mit 82,5 Teilen dieses Mischpolymerisates, 1 Teil eines wasserlöslichen Organopolysiloxans und 4 Teilen Wasser vermischt. Dann gibt man unter Rühren 26 Teile eines Isomerengemisches aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat hinzu. Das Gemisch schäumt nach wenigen Sekunden auf. Nach 15 Minuten erhält man einen sehr elastischen Schaumstoff mit gleichmässigen feinen Poren, der nicht mehr klebt. Seine Dichte beträgt 0,05 g/cm<sup>3</sup>.

#### Beispiel 3

1680 Teile Acrylsäureisobutylester, 280 Teile Acrylsäure-4-hydroxybutylester, 40 Teile N-Vinyl-2-methylimidazol und 150 Teile tert.-Dodecylmercaptan und 2,5 Teile Azodiisobutyronitril werden unter Rühren und Einleiten von Stickstoff 4 Stunden auf 60—80° C und nach Zugabe von 2,5 Teilen Azodiisobutyronitril noch 3,5 Stunden auf 80—90° C erhitzt. Man erhält ein Mischpolymerisat vom K-Wert 13,0 (gemessen 2%ig in Dimethylformamid) und der OH-Zahl 55.

100 Teile Polypropylenglykol vom Molekulargewicht 2000 und der OH-Zahl 56 werden mit 30 Teilen dieses Mischpolymerisates, 1 Teil Polyvinylalkohol vom K-Wert 20 und 4 Teilen Wasser vermischt. Dazu gibt man 32 Teile eines Isomerengemisches aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat unter intensivem Rühren hinzu. Die Mischung schäumt nach etwa 15 bis 20 Sekunden auf; der Schaumprozess ist nach 5 Minuten beendet. Man erhält einen Schaumstoff der Dichte 0,055 g/cm<sup>3</sup> mit gleichmässigen feinen Poren, hoher Elastizität und Reissfestigkeit.

#### Beispiel 4

100 Teile eines Polypropylenglykols vom Molekulargewicht 1800 und der OH-Zahl 58 werden zunächst mit 29 Teilen eines Isomerengemisches von 2,4- und 2,5-Toluylendiisocyanat bei Raumtemperatur gemischt. Danach gibt man unter kräftigem Rühren 44 Teile des gleichen Mischpolymerisates, dessen Herstellung im Beispiel 1 beschrieben ist, 1,5 Teile eines wasserlöslichen Organopolysiloxans und weitere 6 Teile eines Isomerengemisches aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat hinzu. Nach Zugabe von 6 Teilen Wasser beginnt der Ansatz aufzuschäumen. Der Schaumstoff ist nach 20 Minuten klebfrei. Er hat eine Dichte von 0,05 g/cm<sup>3</sup>, gleichmässige und feine Poren und weist eine ausgezeichnete Elastizität und Reissfestigkeit auf.

#### Beispiel 5

850 Teile Acrylsäurebutylester, 120 Teile Acrylsäure-4-hydroxybutylester und 30 Teile m-Dimethylaminostyrol werden mit 60 Teilen tert.-Dodecylmercaptan unter Stickstoff in Gegenwart von 1,25 Teilen Azodiisobutyronitril 3 Stunden auf 60—70° C erwärmt. Dann gibt man nochmals die gleiche Menge

Azodiisobutyronitril hinzu und erwärmt weitere drei Stunden auf 80—90° C. Man erhält in 94,5%iger Ausbeute ein klares Mischpolymerisat vom K-Wert 11,5 (gemessen 2%ig in Dimethylformamid) und der OH-Zahl 47.

50 Teile dieses Mischpolymerisates werden mit 50 Teilen eines Polypropylenglykols vom Molekulargewicht 2000 und der OH-Zahl 55, 1,5 Teilen eines wasserlöslichen Organopolysiloxans und 3 Teilen Wasser gründlich vermischt. Dann gibt man unter intensivem Rühren 18,5 Teile eines Gemisches von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat hinzu. Der Ansatz schäumt alsbald auf und ist in 8—10 Minuten ausgehärtet. Der Schaumstoff hat die Dichte 0,065 g/cm<sup>3</sup> und eine gute Elastizität und Stauchhärte.

#### Beispiel 6

430 Teile Acrylsäurebutylester, 50 Teile Acrylsäure-4-hydroxybutylester und 20 Teile N-Vinylimidazol werden mit 17,5 Teilen Buten-2-ol-(1) in 500 Teilen Benzol gelöst und in Gegenwart von 0,5 Teilen Azodiisobutyronitril unter Stickstoff 4 Stunden auf 60—70° C erwärmt. Dann wird nochmals die gleiche Menge Azodiisobutyronitril zugesetzt und weitere 3 Stunden auf 75—85° C erhitzt. Man erhält eine 50%ige Polymerisatlösung. Das Polymerisat hat den K-Wert 41,5 (gemessen 2%ig in Dimethylformamid) und die OH-Zahl 31.

50 Teile der Mischpolymerisatlösung werden mit 150 Teilen eines Polyäthers, der durch Anlagerung von Propylenoxyd an Neopentylglykol hergestellt wurde und das Molekulargewicht 3800 sowie die OH-Zahl 49 hat, 25 Teilen eines Polyäthers, der durch Anlagerung von Propylenoxyd an Pentaerythrit hergestellt wurde und das Molekulargewicht 3200 und die OH-Zahl 40 hat, abgemischt und im Vakuum bei 140° C von Lösungsmitteln befreit. Dann gibt man 2,5 Teile eines wasserlöslichen Organopolysiloxans und 4,5 Teile Wasser hinzu und schliesslich unter gutem Rühren 60 Teile eines Gemisches von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat. Der Ansatz schäumt nach 15—20 Sekunden auf und ist nach etwa 5 Minuten ausgehärtet. Der Schaumstoff hat eine sehr hohe Elastizität. Er besitzt die Dichte 0,042 g/cm<sup>3</sup>. Der Druckverformungsrest nach DIN 53 572 beträgt weniger als 2 %. Die Wasseraufnahme ist sehr gering.

#### Beispiel 7

415 Teile Acrylsäurebutylester, 62,5 Teile Acrylsäure-4-hydroxybutylester, 12,5 Teile N-Vinyl-2,4,5-trimethylimidazol und 25 Teile tert.-Dodecylmercaptan werden in Gegenwart von 1,25 Teilen Azodiisobutyronitril unter Stickstoff 4 Stunden auf 60 bis 70° C erwärmt. Nach nochmaliger Zugabe der gleichen Menge Azodiisobutyronitril wird weitere 4 Stunden auf 80—90° C erwärmt. Man erhält in 96,1%iger Ausbeute ein klares, mässig viskoses Polymerisat, das den K-Wert 16,0 (gemessen 2%ig in Dimethylformamid) und die OH-Zahl 48 hat.

100 Teile dieses Mischpolymerisates werden mit 100 Teilen eines Polypropylenglykols vom Molekulargewicht 2000 und der OH-Zahl 55, 100 Teilen eines Polyäthers, der durch Anlagerung von Propylenoxyd an Trimethylolpropan hergestellt wurde und das Molekulargewicht 3500 und die OH-Zahl 55 hat, 2,5 Teilen eines wasserlöslichen Organopolysiloxans und 7,5 Teilen Wasser gründlich vermischt. Dann gibt man 111 Teile eines Gemisches von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat hinzu, wobei intensiv gerührt wird. Nach 25 Sekunden beginnt der Ansatz aufzuschäumen. Der Schaumprozess ist nach 3 Minuten beendet. Der Schaumstoff hat die Dichte 0,055 g/cm<sup>3</sup> und ist sehr elastisch und reissfest.

#### Beispiel 8

820 Teile Acrylsäure-2-äthylhexylester, 150 Teile Acrylsäure-4-hydroxybutylester und 30 Teile Vinylimidazol werden mit 35 Teilen Butenol in 1000 Teilen Essigester gelöst. 500 Teile dieser Lösung erwärmt man unter Stickstoff in Gegenwart von 1 Teil Azodiisobutyronitril 2 Stunden auf 60—70° C. Dann lässt man die restlichen 1500 Teile der Lösung im Verlaufe von 3 Stunden zutropfen, wobei die Temperatur bei 70—75° C gehalten wird. Man gibt nochmals 1 Teil Azodiisobutyronitril zu und erhitzt 2 Stunden auf 75—85° C. Die so erhaltene 48%ige Mischpolymerisatlösung hat den K-Wert 42,5 (gemessen 2%ig in Dimethylformamid) und die OH-Zahl 45.

20 Teile des lösungsmittelfreien Mischpolymerisates werden mit 20 Teilen eines Polypropylenglykols vom Molekulargewicht 2000 und der OH-Zahl 55, 60 Teilen eines Anlagerungsproduktes von Propylenoxyd an Pentaerythrit vom Molekulargewicht 3200 und der OH-Zahl 40, 100 Teilen eines Polyadditionsproduktes von Propylenoxyd an Neopentylglykol vom Molekulargewicht 3800 und der OH-Zahl 49, 2,5 Teilen eines wasserlöslichen Organopolysiloxans, 0,5 Teile Zinn-(II)-octoat und 4,5 Teilen Wasser gründlich vermischt. Dann gibt man unter intensivem Rühren 60 Teile eines Gemisches von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat hinzu. Der Ansatz schäumt alsbald auf und ist nach 5—6 Minuten ausgehärtet. Der entstandene Schaumstoff ist ausserordentlich elastisch und hat die Dichte 0,045 g/cm<sup>3</sup>.

Ein Schaumstoff aus dem gleichen Ansatz, jedoch ohne Mischpolymerisat, ist nach 24 Stunden noch nicht ausgehärtet und klebrig.

#### Beispiel 9

10 Teile der in Beispiel 8 beschriebenen Mischpolymerisatlösung, 60 Teile eines Polypropylenglykols vom Molekulargewicht 2000 und der OH-Zahl 50, 30 Teile eines Polyadditionsproduktes von Propylenoxyd an Pentaerythrit vom Molekulargewicht 3200 und der OH-Zahl 40 sowie 50 Teile eines Polyadditionsproduktes von Propylenoxyd an Trimethylolpropan vom Molekulargewicht 2300 und der OH-Zahl 43 werden abgemischt und bei 125° C im Va-



kuum vom Lösungsmittel befreit. Sodann fügt man 1,5 Teile eines wasserlöslichen Organopolysiloxans und 3,5 Teile Wasser und unter gründlichem Rühren 50 Teile eines Gemisches von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat hinzu. Der Ansatz schäumt nach 20—30 Sekunden auf und ist in 5—7 Minuten ausgehärtet. Der Schaumstoff hat die Dichte 0,05 g/cm<sup>3</sup> und ist aufgrund seiner guten Elastizität und Stauchhärte für Polstermaterialien sehr geeignet.

- Verwendet man bei sonst gleichem Ansatz statt des Mischpolymerisates und des Polypropylenglykols ein Polyadditionsprodukt von Propylenoxyd an Äthylendiamin mit dem Molekulargewicht 2400 und der OH-Zahl 52, so ist der entstandene Schaumstoff nach 6 Stunden klebrig.

#### Beispiel 10

- 750 Teile Acrylsäureisobutylester, 100 Teile Methacrylsäure-2-hydroxypropylester und 150 Teile 2-Methyl-5-vinylpyridin werden mit 75 Teilen tert.-Dodecylmercaptan in Gegenwart von 1,25 Teilen Azodiisobutyronitril unter Stickstoff drei Stunden auf 65—70° C erwärmt. Nach Zugabe von weiteren 1,25 Teilen Azodiisobutyronitril erhitzt man noch 3 Stunden auf 85—90° C. Man erhält in 93,5%iger Ausbeute ein klares, fast farbloses Mischpolymerisat vom K-Wert 13,5 (gemessen 2%ig in Dimethylformamid) und der OH-Zahl 37.

- 50 Teile des Mischpolymerisates werden mit 100 Teilen eines Adipinsäureäthylenglykopolyesters vom Molekulargewicht 2000 und der OH-Zahl 56, 1,0 Teil eines wasserlöslichen Organopolysiloxans, 2,5 Teilen Wasser und 27,5 Teilen eines Gemisches von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat gründlich abgemischt. Nach 20 Sekunden beginnt der Ansatz aufzuschäumen, nach etwa 3 Minuten ist der Schaumprozess beendet. Der Schaumstoff hat die Dichte 0,068 g/cm<sup>3</sup>.

#### Beispiel 11

- 400 Teile Acrylsäurebutylester, 80 Teile Acrylsäure-2-hydroxyäthylester und 20 Teile N-Vinylbenzimidazol werden mit 15 Teilen Butenol in 500 Teilen Essigester gelöst und in Gegenwart von 0,5 Teilen Azodiisobutyronitril unter Stickstoff 3 Stunden auf 65—70° C erwärmt. Dann gibt man nochmals 0,5 Teile Azodiisobutyronitril hinzu und erwärmt weitere 3,5 Stunden auf 80—90° C. Man erhält eine 49,5%ige klare Polymerisatlösung vom K-Wert 38,5 (gemessen 2%ig in Dimethylformamid) und der OH-Zahl 82.

- 100 Teile dieser Polymerisatlösung werden mit 50 Teilen eines Polypropylenglykols vom Molekulargewicht 2000 und der OH-Zahl 56 und 100 Teilen eines Polyadditionsproduktes von Propylenoxyd an Glycerin vom Molekulargewicht 2460 und der OH-Zahl 47 abgemischt und im Vakuum bei 125—135° Celsius vom Lösungsmittel befreit. Dann gibt man 2,5 Teile eines wasserlöslichen Organopolysiloxans, 1 Teil Zinn-(II)-octoat und 4,5 Teile Wasser und unter gutem Rühren 67,5 Teile eines Gemisches von

2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat hinzu. Der Ansatz schäumt schnell auf, der Schaumprozess ist in 2—3 Minuten beendet. Der Schaumstoff hat eine Dichte von 0,072 g/cm<sup>3</sup>. Die Poren sind fein und gleichmäßig verteilt.

#### Beispiel 12

225 Teile Acrylsäure-n-butylester, 25 Teile 2-Hydroxyäthyl-N-vinylimidazol und 7,5 Teile Buten-2-ol-(1) werden in 250 Teilen Benzol gelöst. Unter Einleiten von Stickstoff erwärmt man die Lösung in Gegenwart von 0,25 Teilen Azodiisobutyronitril vier Stunden auf 60—75° C. Dann gibt man nochmals 0,25 Teile Azodiisobutyronitril dazu und erwärmt weitere 3 Stunden auf 80—90° C. Man erhält eine farblose, klare Lösung eines Polymerisates vom K-Wert 38,0 (gemessen 2%ig in Dimethylformamid) und der OH-Zahl 41.

400 Teile der Polymerisatlösung werden mit 200 Teilen Polypropylenglykol vom Molgewicht 2000 und der OH-Zahl 56 und 200 Teilen eines Anlagerungsproduktes von Propylenoxyd an Trimethylolpropan vom Molgewicht 3500 und der OH-Zahl 55 gemischt und bei 140° C im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Zu 50 Teilen der erhaltenen Mischung gibt man weitere 50 Teile Polypropylenglykol der OH-Zahl 56 und 50 Teile des Anlagerungsproduktes von Propylenoxyd an Trimethylolpropan der OH-Zahl 55, ferner 1,5 Teile eines wasserlöslichen Organopolysiloxans und 4 Teile Wasser. Unter intensivem Rühren werden hierauf 62 Teile eines Gemisches aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat zugegeben. Die Mischung schäumt nach etwa 15 Sekunden auf und ist nach etwa 12 Minuten ausgehärtet. Der erhaltene Schaumstoff hat eine Dichte von 0,048 g/cm<sup>3</sup>; er ist ausserordentlich elastisch und weist einen Druckverformungsrest von 5 % bei Raumtemperatur und 12,5 % bei 70° C auf.

#### Beispiel 13

50 Teile Acrylsäure-4-hydroxybutylester, 20 Teile N-Vinyl-3,5-dimethyl-pyrazol, 215 Teile Acrylsäurebutylester und 215 Teile Vinylpropionat werden mit 17,5 Teilen Buten-2-ol-(1) in 500 Teilen Benzol gelöst und in Gegenwart von 0,5 Teilen Azodiisobutyronitril unter Stickstoff 4 Stunden auf 70—75° C erwärmt. Dann wird nochmals die gleiche Menge Azodiisobutyronitril zugesetzt und weitere 8 Stunden auf 75—85° C erhitzt. Man erhält eine etwa 50%ige Polymerisatlösung. Das Polymerisat hat den K-Wert 38,0 (gemessen 2%ig in Dimethylformamid) und die OH-Zahl 32.

100 Teile dieser Polymerisatlösung werden mit 50 Teilen eines Polypropylenglykols vom Molgewicht 2000 und der OH-Zahl 56 und 100 Teilen eines Polyadditionsproduktes von Propylenoxyd an Glycerin vom Molgewicht 2500 und der OH-Zahl 46 abgemischt und im Vakuum bei 125—135° C vom Lösungsmittel befreit.

Zur Herstellung eines Schaumstoffes werden 100 Teile dieser Abmischung, 50 Teile des Polypropylen-glykols der OH-Zahl 56, 50 Teile des Glycerinpropylenoxyd-Polyadditionsproduktes der OH-Zahl 46, 2 Teile eines wasserlöslichen Anlagerungsproduktes von Propylenoxyd in Dimethylsiloxan und 6 Teile Wasser gemischt. Dann gibt man 76,5 Teile eines Gemisches von 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat unter intensivem Rühren hinzu. Die Mischung schäumt schnell auf und ist nach 10 Minuten ausgehärtet. Dichte des Schaumstoffes: 0,04 g/cm<sup>3</sup>.

#### Beispiel 14

200 Teile Styrol, 620 Teile Acrylsäure-2-äthylhexylester, 150 Teile Acrylsäure-4-hydroxybutylester, 30 Teile N-Vinyl-2-methylimidazol werden mit 20 Teilen Hexen-(3)-diol-2,5 in 1000 Teilen Benzol gelöst. Man erwärmt die Lösung unter Stickstoff in Gegenwart von 2 Teilen Azodiisobutyronitril 5 Stunden auf 60—75° C. Dann gibt man nochmals 1 Teil Azodiisobutyronitril zu und erhitzt weiter 2 Stunden auf 75—90° C. Man erhält eine 48,5%ige Polymerisatlösung. Das Mischpolymerisat hat den K-Wert 44 (gemessen 2%ig in Dimethylformamid) und die OH-Zahl 49.

200 Teile der Polymerisatlösung werden mit 100 Teilen eines Polypropylen-glykols der OH-Zahl 56 und 100 Teilen eines Trimethylolpropan-Propylenoxyd-Polyadditionsproduktes der OH-Zahl 57 abgemischt und im Vakuum bei 130—140° C vom Lösungsmittel befreit.

200 Teile dieser lösungsmittelfreien Abmischung werden mit weiteren 100 Teilen des Trimethylolpropan-Propylenoxyd-Polyadditionsproduktes der OH-Zahl 57 sowie 3 Teilen eines wasserlöslichen Anlagerungsproduktes von Propylenoxyd an Dimethylsiloxan und 9 Teilen Wasser gründlich vermischt. Dann gibt man unter gutem Rühren 105 Teile eines Gemisches von 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat hinzu. Die Mischung schäumt alsbald auf und ist nach etwa 12 Minuten ausgehärtet. Der Schaumstoff ist sehr elastisch; er hat die Dichte 0,039 g/cm<sup>3</sup>.

#### Beispiel 15

380 Teile Acrylsäurebutylester, 50 Teile Vinylidenchlorid, 50 Teile Acrylsäure-2-hydroxypropylester und 20 Teile N-Vinylimidazol werden mit 17,5 Teilen Buten-2-ol-(1) in 500 Teilen Benzol gelöst und in Gegenwart von 1,0 Teil Azodiisobutyronitril unter Stickstoff 4 Stunden auf 60—75° C erwärmt. Dann wird nochmals die gleiche Menge Azodiisobutyronitril zugegeben und weitere 3 Stunden auf 75—90° C erhitzt. Man erhält eine 50%ige Polymerisatlösung mit dem K-Wert 42 (gemessen 2%ig in Dimethylformamid) und der OH-Zahl 39.

200 Teile dieser Polymerisatlösung werden mit 100 Teilen eines Polypropylenoxyd-glykols mit der OH-Zahl 56 und 100 Teilen eines Glycerin-Propylenoxyd-Polyadditionsproduktes mit der OH-Zahl 56

abgemischt und im Vakuum bei 130—140° C vom Lösungsmittel befreit.

100 Teile dieser lösungsmittelfreien Abmischung werden mit weiteren 50 Teilen des Glycerin-Propylenoxyd-Polyadditionsproduktes mit der OH-Zahl 56, 1,5 Teilen eines wasserlöslichen Anlagerungsproduktes von Propylenoxyd an Dimethylsiloxan und 4,2 Teilen Wasser vermischt. Unter intensivem Rühren gibt man dann 62 Teile eines Gemisches von 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat dazu. Der Ansatz schäumt auf und ist nach 6 Minuten ausgehärtet. Der Schaumstoff ist elastisch; er hat die Dichte 0,043 g/cm<sup>3</sup>.

#### Beispiel 16

50 Teile eines Mischpolymerisats, dessen Herstellung in Beispiel 6 beschrieben ist, werden mit 10 Teilen eines Polyesters aus Adpinsäure, Phthalsäure und Äthylenglykol vom Molekulargewicht 1000, 2,5 Teilen Wasser und 143 Teilen eines rohen Diphenylmethan-4,4'-diisocyanats (NCO-Gehalt 29 %) gemischt. Nach 5 Sekunden beginnt die Mischung aufzuschäumen. Nach 1 Minute ist der Schäumprozess beendet.

#### Beispiel 17

925 Teile Acrylsäureisobutylester, 75 Teile Di-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-aminomethylenmethacrylamid und 30 Teile Buten-2-ol-(1) werden in 1000 Teilen Benzol mit 2 Teilen Azodiisobutyronitril 8 Stunden bei 70—80° C polymerisiert.

100 Teile der Mischpolymerisatlösung werden mit 150 Teilen eines Umsetzungsproduktes, das durch Anlagerung von Propylenoxyd an Neopentylglykol erhalten wurde (Molekulargewicht 3500) und anschließend mit solchen Mengen Äthylenoxyd umgesetzt wurde, dass sich je 5 Mol Äthylenoxyd an die vorhandenen Hydroxylgruppen anlagerte (Produkte hat die OH-Zahl 40), gemischt und die Mischung im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Dann werden zunächst 5 Teile Wasser, 2 Teile eines Anlagerungsproduktes von Propylenoxyd an Dimethylsiloxan und anschließend 61 Teile eines Polyphenylpolymethylenisocyanats (NCO-Gehalt 30 %) zugesetzt. Die Mischung schäumt auf, es bildet sich ein poröser Schaumstoff.

#### Beispiel 18

100 Teile einer Mischpolymerisatlösung, deren Herstellung in Beispiel 11 beschrieben ist, werden mit 150 Teilen eines Polyadditionsproduktes von Propylenoxyd an Pentaerythrit mit der OH-Zahl 325 gemischt und die Mischung im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Es werden zunächst 4,5 Teile Wasser und dann 215 Teile eines rohen Di-p-xylylenmethandiisocyanates zugesetzt. Die Mischung schäumt auf, es bildet sich ein poröser Schaumstoff.

#### Beispiel 19

50 Teile Butandiolmonoacrylat, 20 Teile N-Vinylimidazol und 430 Teile Acrylsäurebutylester werden mit 15 Teilen sek.-Butenol in 500 Teilen Benzol gelöst und in Gegenwart von 0,5 Teilen Azo-



diisobutyronitril unter Stickstoff 4 Stunden auf 70 bis 75° C erwärmt. Dann wird nochmals die gleiche Menge Azodiisobutyronitril zugesetzt und weitere 4 Stunden auf 70—75° C erhitzt. Man erhält eine etwa 50%ige Polymerisatlösung. Das Polymerisat hat den K-Wert 39,0 (gemessen 2%ig in Dimethylformamid) und die OH-Zahl 34.

100 Teile dieser Polymerisatlösung werden mit 200 Teilen eines Umsetzungsproduktes aus Pentaerythrit mit Propylenoxyd mit der OH-Zahl 325 abgemischt und im Vakuum bei 130° C vom Lösungsmittel befreit.

Zur Herstellung eines Schaumstoffes werden 100 Teile dieser Abmischung mit 2,5 Teilen Wasser, 0,5 Teilen eines wasserlöslichen Siliconöles und 0,25 Teilen Zinn-(II)-octoat gründlich vermengt. Sodann gibt man unter Rühren 110 Teile eines rohen Diphenylmethandiisocyanates hinzu. Der Ansatz schäumt in wenigen Sekunden auf. Man erhält einen harten, fast druckfesten, aber nicht spröden Schaumstoff der Dichte 0,035 g/cm<sup>3</sup>.

#### Beispiel 20

Man benutzt das wie in Beispiel 19 hergestellte Polymerisat vom K-Wert 39,0 und der OH-Zahl 34. 100 Teile der Polymerisatlösung werden mit 125 Teilen eines Umsetzungsproduktes aus Pentaerythrit mit Propylenoxyd mit der OH-Zahl 325 und 75 Teilen N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-äthylendiamin abgemischt und bei 140° C im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

In 100 Teile dieser Abmischung rührt man 25 Teile Monofluortrichlormethan, 0,2 Teile Zinn-(II)-octoat und 0,5 Teile eines wasserlöslichen Siliconöles ein und setzt unter intensiver Durchmischung 107 Teile eines rohen Diphenylmethan-diisocyanates hinzu. Der Ansatz schäumt in wenigen Sekunden auf und ist nach 5 Minuten gehärtet. Der Schaumstoff ist hart, aber nicht spröde und hat die Dichte 0,030 g/cm<sup>3</sup>.

#### PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von schaumförmigen Polyurethanen durch Umsetzen von Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern oder Polyäthern mit

Polyisocyanaten in Gegenwart von Wasser oder leichtflüchtigen organischen Verbindungen, die gegenüber Isocyanat indifferent sind und deren Siedepunkt zwischen 0 und 100° C liegt, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von mit Isocyanaten reagierenden Gruppen sowie tertiäre Stickstoffatome enthaltenden Mischpolymerisaten aus monomeren polymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigten Verbindungen vorgenommen wird.

#### UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mischpolymerisat verwendet wird, das monomere polymerisierbare  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigte Verbindungen, die ein tertiäres Stickstoffatom enthalten, und monomere polymerisierbare  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigte Verbindungen, die eine mit Isocyanaten reagierende Gruppe enthalten, einpolymerisiert enthält.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mischpolymerisat verwendet wird, das monomere polymerisierbare  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigte Verbindungen, die ein tertiäres Stickstoffatom und eine mit Isocyanat reagierende Gruppe enthalten und andere  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigte monomere polymerisierbare Verbindungen einpolymerisiert enthält.

3. Verfahren nach Unteransprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mit Isocyanat reagierende Gruppe eine Hydroxylgruppe ist.

4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat ein aromatisches Diisocyanat ist.

5. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von 0,5—10 Gewichtsprozent an Wasser vorgenommen wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von 1—50 Gewichtsprozent an leichtflüchtigen organischen Verbindungen, die gegenüber Isocyanat indifferent sind und deren Siedepunkt zwischen 0 und 100° C liegt, vorgenommen wird.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft

Vertreter: Dr. G. Volkart & Co., Zürich

**This Page Blank (uspto)**